

821
SO41
**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international**



**(43) Date de la publication internationale
28 août 2003 (28.08.2003)**

PCT

**(10) Numéro de publication internationale
WO 03/070829 A1**

**(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 95/00, E01C 7/26, 7/18**

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/04531**

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(22) Date de dépôt international :
23 décembre 2002 (23.12.2002)**

**(25) Langue de dépôt :
français**

**(26) Langue de publication :
français**

**(30) Données relatives à la priorité :
18 Aug 04
02/02093 18 février 2002 (18.02.2002) FR**

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

**— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues**

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITIONS BASED ON AQUEOUS DISPERSIONS OF BITUMEN AND POLYURETHANE, METHOD FOR THE PREPARATION THEREOF, AND USES THEREOF

(54) Titre : COMPOSITIONS A BASE DE DISPERSIONS AQUEUSES DE BITUME ET DE POLYURETHANE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous polymer composition containing at least one aqueous bitumen dispersion and at least one aqueous dispersion of at least one polyurethane obtained from a polyol component which contains at least one hydroxylated polydiene, a method for the preparation thereof by simply mixing two aqueous dispersions, and the use of said composition in several applications such as the production of surface dressings, waterproof layers applied underneath road surface dressings, watertight roof coatings, road surface dressings, and sound damping and shock absorbing or insulating coatings. Bitumen that has been modified according to the inventive method has a very high plasticity threshold and improved mechanical properties. The inventive aqueous dispersion is also stable during storing and makes it possible to obtain a film by simply evaporating water.

WO 03/070829 A1

(57) Abrégé : La présente invention décrit une composition aqueuse de polymère comprenant au moins une dispersion aqueuse de bitume et au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane obtenu à partir d'un composant polyol comprenant au moins un polydiène hydroxylé, un procédé de préparation par simple mélange de deux dispersions aqueuses, et l'utilisation de cette composition dans diverses applications comme la réalisation d'enduits superficiels, de couches d'étanchéité sous enrobés routiers, de revêtements d'étanchéité pour toitures, d'enrobés routiers et de revêtements insonorisants et amortissants ou isolants. Le bitume modifié selon l'invention présente un seuil de plasticité très élargi et des propriétés mécaniques améliorées. De plus, la dispersion aqueuse est stable au stockage et permet l'obtention d'un film par simple évaporation d'eau.

COMPOSITIONS A BASE DE DISPERSIONS AQUEUSES DE BITUME ET DE POLYURETHANE, PROCÉ
DE DE PRÉPARATION ET UTILISATIONS

La présente invention se rapporte au domaine des
5 bitumes en émulsion, en particulier au domaine des bitumes
en émulsion (dispersion aqueuse) modifiés par une
dispersion aqueuse de polymère et plus particulièrement au
domaine des bitumes en émulsion modifiés par une dispersion
aqueuse de polyuréthane spécifique.

10 L'utilisation de mélanges bitume-polymère est
largement connue, particulièrement dans le domaine routier
et dans le domaine de l'étanchéité en particulier sous
forme de membranes et de revêtements. L'incorporation de
15 polymères dans les bitumes modifie leurs propriétés dans le
sens d'une amélioration du comportement thermique, qui se
caractérise par une augmentation de la température
d'écoulement (fluage) et par une diminution de la
température de rigidification (fissuration), avec pour
conséquence une amélioration de l'allongement et de la
20 résistance à la rupture et à la déchirure.

Parmi les diverses applications industrielles des
émulsions de bitume, on peut citer par exemple la
réalisation d'enduits superficiels, de couches d'étanchéité
sous enrobés routiers, d'enrobés routiers, d'enrobés coulés
25 à froid ou slurry, de liants d'agglomération, de
revêtements de protection de canalisations, de couches
d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de
moquettes, de revêtements insonorisants et amortissants.
Dans tous les cas, il s'agit d'une dispersion de bitume ou
30 de produit bitumineux dans une phase aqueuse obtenue à
l'aide d'un tensioactif et grâce à un apport d'énergie
apportée soit par un moulin colloïdal soit par tout autre
dispositif propre à assurer la dispersion. Généralement, et
selon le type d'émulsifiant utilisé lors de la préparation
35 de l'émulsion, on distingue deux types d'émulsions : les
émulsions aqueuses anioniques et les émulsions aqueuses
cationiques.

- 2 -

Les premières (i.e. anioniques) trouvent généralement leurs applications dans le bâtiment et travaux publics (BTP) ou la construction et les travaux de génie civil, pour l'étanchéité, le collage et les revêtements de protection extérieure. Elles sont notamment fortement utilisées dans le domaine de l'étanchéité des toitures (flat roof et built-up roofs). Les propriétés essentielles pour ces applications sont l'élasticité du bitume, la bonne résistance à haute température (faible fluage) et aux basses températures (résistance à la fissuration), ainsi qu'une bonne adhérence sur substrat acier et béton et une faible absorption d'eau (i.e. bonne imperméabilité). En effet, les bitumes utilisés dans l'étanchéité des toitures doivent supporter de forts écarts de températures en cycle saisonnier sur des durées de vie de plusieurs années. Les bitumes en émulsion non modifiés par un additif polymère en général ne permettent pas d'obtenir des performances suffisantes. En effet, les propriétés mécaniques des bitumes sont très sensibles à la température. Ils deviennent souvent trop rigides et fragiles aux températures hivernales, alors qu'ils ont tendance à fluer aux températures élevées, par exemple en été. D'autre part, les bitumes présentent en général une adhérence faible sur des substrats conventionnels tels que les bétons et l'acier. Souvent l'application d'une couche de primaire est donc nécessaire, ce qui implique des coûts de production supplémentaires. Enfin, leur imperméabilité ainsi que leur tenue aux attaques chimiques sont souvent insuffisantes.

Les secondes (i.e. cationiques) sont utilisées en général comme liant dans la réalisation ou la réparation des revêtements routiers. Les propriétés que l'on cherche à améliorer sont alors la résistance à l'orniérage (c'est-à-dire la capacité du bitume à résister à l'abrasion, au fluage et au vieillissement induit par le passage des véhicules), la résistance à la fissuration à basse température ainsi que l'adhérence sur les granulats.

- 3 -

US 4 724 245 décrit un procédé qui consiste à préparer un mélange de bitume, de polybutadiène hydroxytélénique, désigné ci-après par PBHT et à l'émulsionner en phase aqueuse, la réticulation se produisant par addition de polyisocyanate dispersé en phase aqueuse.

Le brevet US 3 909 474 décrit un procédé similaire à partir d'un bitume préalablement oxydé, la réticulation se produisant par oxydation du PBHT.

Le brevet US A 3 932 331 décrit une méthode pour rompre et durcir rapidement une émulsion de bitume en incorporant un prépolymère uréthane à terminaisons isocyanate (NCO). Lorsque le prépolymère est ajouté à l'émulsion de bitume, cela rend impossible le stockage du mélange émulsion bitume-polymère, l'isocyanate réagissant avec l'eau de l'émulsion.

DE 40939151 décrit une composition obtenue par réaction d'un prépolymère avec une dispersion de composé oléfinique insaturé, de polyuréthane ou de bitume.

DE 4408154 décrit un revêtement à base d'une émulsion de bitume contenant un prépolymère polyuréthane avec des NCO terminaux.

La plupart de ces procédés, connus dans l'état de l'art, nécessitent l'utilisation de compositions à deux composants réactifs (2K) avec la présence forcée d'un composant isocyanate et un contrôle strict des conditions opératoires aussi bien en termes d'environnement et de sécurité/hygiène qu'en termes techniques de dosage strict des composants réactifs pour avoir des performances satisfaisantes. Plus particulièrement, compte tenu des conditions d'application souvent imposées (ex. contraintes climatiques : température et humidité), la structure et les performances applicatives du produit fini sont souvent très difficiles à reproduire. D'autre part, la réaction évolutive du composant isocyanate peut très bien perturber la stabilité fragile de la dispersion dans son ensemble.

- 4 -

La présente invention reméde à ces problèmes en proposant une solution à base d'une composition aqueuse de polymère équivalente à une composition monocomposante (1K) non réactive. En effet, il y a absence de tout composant réactif susceptible d'être affecté par les conditions opératoires d'application ou d'affecter les conditions de sa mise en œuvre en termes d'hygiène, de sécurité ou d'environnement par son usage.

Le premier objet de la présente invention est donc une composition aqueuse de polymère comprenant :

- a) au moins une dispersion aqueuse de bitume
- b) au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane, ce polyuréthane étant obtenu à partir d'un composant polyol comprenant au moins un polydiène hydroxylé.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation de la composition définie selon l'invention, par simple mélange physique d'une dispersion aqueuse de bitume et d'une dispersion aqueuse de polyuréthane, les deux émulsions étant compatibles. Ce procédé permet de modifier le bitume et d'améliorer l'ensemble de ses propriétés et par conséquent d'offrir de nouvelles solutions techniques dans le domaine de l'étanchéité pour BTP, de la construction et du génie civil. Ce procédé a pour avantage de proposer un système sans isocyanate libre (free-NCO), monocomposant, homogène et stable. De plus, le film de bitume-polymère se forme et durcit par simple évaporation de l'eau, dans les conditions ambiantes d'application.

Un autre objet de l'invention concerne une composition de revêtement comprenant au moins une composition aqueuse de polymère telle que définie selon l'invention.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition aqueuse de polymère de l'invention dans la réalisation d'enduits superficiels, de couches d'étanchéité sous enrobés routiers, de revêtements

- 5 -

d'étanchéité pour toitures, d'enrobés routiers, d'enrobés coulés à froid ou slurry, de liants d'agglomération, de revêtements de protection de canalisations, de couches d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de 5 moquettes, de revêtements insonorisants et amortissants ou isolants.

L'invention concerne aussi un procédé d'utilisation de la composition aqueuse de polymère telle que définie selon l'invention, qui comprend les étapes 10 suivantes :

- a) mélange d'au moins une dispersion aqueuse de bitume et d'au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane telle que définie selon l'invention,
- b) application directe du mélange obtenu à l'étape a), 15 sur l'objet ou substrat d'application,
- c) séchage / filmification par simple évaporation de l'eau

les trois étapes a) b) et c) pouvant être conduites sur le lieu même de l'application et dans les conditions ambiantes 20 du lieu d'application.

Un dernier objet de l'invention concerne des produits finis tels que des revêtements, enduits superficiels, couches d'étanchéité sous enrobés routiers, revêtements d'étanchéité pour toitures, enrobés routiers, 25 enrobés coulés à froid ou slurry, liants d'agglomération, revêtements de protection de canalisations, couches d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de moquettes, revêtements insonorisants et amortissants ou isolants, obtenus selon le procédé d'utilisation de 30 l'invention ou à partir d'une composition de dispersion aqueuse de polymère telle que définie selon l'invention.

La demanderesse a en effet découvert que l'addition de dispersion aqueuse de polyuréthane, désigné ci-après par PUD, dans une dispersion aqueuse (émulsion) de 35 bitume permettait l'obtention d'un mélange stable au stockage et d'améliorer de façon très significative les

- 6 -

performances mécaniques en termes de tenue thermique à basses et hautes températures (problème de rigidification et résistance au fluage) et en particulier les propriétés mécaniques telles que la contrainte et l'allongement à la 5 rupture du bitume modifié qui résulte de la présence de PUD. De plus, les propriétés d'adhérence du bitume sur acier ou béton sont considérablement améliorées, ainsi que l'imperméabilité à la vapeur d'eau pour les applications comme revêtements ou couches d'étanchéité.

10 La demanderesse a découvert aussi que lorsque la dispersion de polyuréthane est réalisée à partir d'un polybutadiène hydroxytépéchélique (PBHT), les propriétés de résistance aux agressions chimiques sont particulièrement améliorées.

15 Selon l'invention, la dispersion aqueuse de polyuréthane peut être préparée suivant un procédé décrit dans WO 99/4894 et comprenant les étapes suivantes :

(a) formation d'un prépolymère à fonctions NCO par réaction dans un solvant :
20 - d'un composant polyisocyanate et
- d'un composant polyol comprenant un diol, portant au moins une fonction acide neutralisée, les fonctions NCO étant en excès par rapport aux fonctions OH et dans un rapport compris entre 1,5 et 2,5

25 (b) dispersion du prépolymère dans l'eau
(c) addition d'un allongeur de chaîne de type diamine
(d) évaporation du solvant pour obtenir une dispersion aqueuse de polyuréthane contenant des fonctions urée.

30 Le composant polyuréthane de la composition de dispersion aqueuse de polymère selon l'invention représente de 2 à 50% et de préférence de 5 à 25% en poids par rapport au poids total bitume + polyuréthane, le poids étant exprimé en matière sèche.

35 De préférence, le polydiène hydroxylé est choisi parmi les oligomères de diènes conjugués hydroxytépéchéliques qui peuvent être obtenus par différents

- 7 -

procédés tels que la polymérisation radicalaire de diènes conjugués ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un amorceur de polymérisation tel que le peroxyde d'hydrogène ou un composé azoïque tel que l'azobis-
5 2,2' [méthyl-2, N-(hydroxy-2 éthyl)propionamide] ou la polymérisation anionique de diènes conjugués ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un catalyseur tel que le naphtalène dilithium.

Selon la présente invention, le composant polyol
10 du polyuréthane est constitué d'au moins 50% et de préférence d'au moins 80% en poids d'au moins un oligomère de diène conjugué hydroxytéchélique. Celui-ci est sélectionné préférablement parmi les oligomères hydroxytéchéliques dérivés de : butadiène, isoprène,
15 chloroprène, pentadiène-1,3, cyclopentadiène et de leurs mélanges. La masse moléculaire moyenne en nombre des oligomères utilisables peut varier de 500 à 15 000 et de préférence de 1 000 à 3 000, l'indice d'hydroxyle exprimé en milliéquivalents par gramme (mEq/g) est de 0,5 à 5 et de
20 préférence de 0,7 à 1,8 et leur viscosité est comprise entre 1 000 et 10 000 mPa.s.

On utilisera de préférence un polydiène-polyol à base de butadiène et plus particulièrement hydroxytéchélique. Avantageusement, le polydiène-polyol
25 comprend 70 à 85% en mole de préférence 80% de motifs 1-4 et 15 à 30% de préférence 20% de motifs 1-2. A titre d'illustration de polydiènes-polyols, on citera le polybutadiène à terminaisons hydroxylées commercialisé par la Société ATOFINA sous les dénominations de Polybd[®]R45 HT
30 et Polybd[®]R20 LM. Peuvent également convenir comme polydiènes hydroxylés les copolymères hydroxylés de diènes conjugués avec les monomères vinyliques et/ou acryliques tels que le styrène ou l'acrylonitrile. De même, peuvent convenir pour cette utilisation les oligomères
35 hydroxytéchéliques de butadiène époxydés sur la chaîne ou bien encore des oligomères de diènes conjugués

- 8 -

hydroxytéléléthériques, partiellement ou totalement hydrogénés.

Le diol portant au moins une fonction acide neutralisée peut être l'acide diméthylolpropionique 5 neutralisé par la triéthylamine.

Un diol court peut aussi faire partie du composant polyol utilisé pour la préparation du polyuréthane. Comme exemples de tels diols, on peut citer le 2-éthyl 1,3-hexanediol, la N,N' (bis 2-hydroxypropyl)-10 aniline. La quantité d'un tel diol est avantageusement comprise entre 1 et 30 parties en poids pour 100 parties de polydiène à terminaisons hydroxylées.

Selon la présente invention, le polyisocyanate utilisé pour la préparation de la dispersion aqueuse de 15 polyuréthane peut être un polyisocyanate aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique ayant au moins deux fonctions isocyanates dans sa molécule.

A titre d'illustration de polyisocyanates aromatiques, on citera le 4,4'-diphényl-méthane 20 diisocyanate (MDI), les MDI modifiés liquides, les MDI polymériques, le 2,4- et le 2,6-tolylène diisocyanate (TDI) ainsi que leurs mélanges, le xylolène diisocyanate (XDI), le triphénylméthane triisocyanate, le tétraméthylxylylène diisocyanate (TMXDI), le paraphénylène diisocyanate (PPDI), 25 le naphtalène diisocyanate (NDI).

Parmi les polyisocyanates aromatiques, l'invention concerne de préférence le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et tout particulièrement les MDI modifiés liquides.

30 A titre d'illustration de polyisocyanates aliphatiques, on citera l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et ses dérivés, le triméthylhexaméthylène diisocyanate.

A titre d'illustration de polyisocyanates cycloaliphatiques, on citera l'isophorone diisocyanate 35 (IPDI) et ses dérivés, le 4,4'-dicyclohexylméthane-diisocyanate et le cyclohexyl diisocyanate (CHDI).

- 9 -

On peut ajouter un catalyseur qui peut être choisi dans le groupe comprenant des amines tertiaires, des imidazoles et des composés organométalliques.

A titre d'illustration d'amines tertiaires, on 5 peut citer le diaza-1,4 bicyclo[2.2.2]octane (DABCO).

A titre d'illustration de composés organométalliques, on peut citer le dibutyldilaurate d'étain, le dibutyldiacétate d'étain.

Les quantités de catalyseur peuvent être 10 comprises entre 0,01 et 5 parties en poids pour 100 parties en poids de polyol (polydiène à terminaisons hydroxyles et diol à fonction acide).

La quantité d'isocyanate est avantageusement 15 telle que le rapport molaire NCO/OH est supérieur à 1,4 et de préférence compris entre 1,5 et 2,5. Les fonctions OH sont celles du polydiène hydroxylé et du diol à fonction acide et du diol court.

La quantité de diol contenant des fonctions 20 acides neutralisées est avantageusement telle qu'on ait 0,2 à 2,5 fonction carboxylate par chaîne de polydiène à terminaisons hydroxyles. La présence d'un solvant est nécessaire pour permettre d'effectuer la synthèse du prépolymère, ce solvant devant être facile à éliminer à l'étape (d). On utilise de préférence la méthyléthylcétone 25 (MEK). Cette étape (a) s'effectue dans des réacteurs agités conventionnels.

La quantité d'eau de l'étape (b) est telle qu'on obtienne à l'étape (d) une dispersion contenant de 20 à 60 et de préférence de 30 à 50% en poids de matières solides 30 (Extrait Sec : ES). L'introduction de l'eau dans l'étape (b) se fait avantageusement dans un réacteur agité. Cette étape (b) peut s'effectuer sous pression ou non, mais il est plus simple de se situer à la pression atmosphérique. La température de cette étape peut varier de l'ambiente 35 (20°C) à 80°C et de préférence c'est la température ambiante (20°C).

- 10 -

Comme allongeur de chaîne à l'étape (c), on peut citer un allongeur type diamine et plus particulièrement l'hydrazine en solution aqueuse ou l'éthylène diamine ou l'isophorone diamine ou l'hydroxylamine. La réaction 5 d'allongement peut s'effectuer à une température allant de l'ambiente à 80°C et de préférence à la température ambiante sous pression atmosphérique. L'allongement des chaînes dans la dispersion peut être suivi par dosage volumétrique des fonctions isocyanate au cours du temps. La 10 durée de réaction est de l'ordre de 10 minutes.

L'étape (d) peut être réalisée par exemple par une distillation qu'on effectue dans un dispositif habituel.

Les dispersions aqueuses obtenues ne contiennent 15 pas de quantité substantielle de solvant (de préférence < 5%), elles ont une faible viscosité, par exemple de 4 à 10 mPa.s et contiennent de 20 à 60% et de préférence de 30 à 50% en poids de solides (ES).

Concernant le procédé de préparation de la 20 composition aqueuse de polymère selon l'invention, les proportions de dispersions respectives de bitume et de polyuréthane sont dans un rapport en poids allant de 2 à 75% de dispersion, pour des dispersions de bitume et de polyuréthane ayant des taux d'extrait sec indépendamment 25 variables dans une plage allant de 20 à 60% en poids et, de préférence, de 30 à 50% en poids, de chaque dispersion.

En ce qui concerne les compositions de revêtement selon l'invention, elles peuvent servir à la réalisation de revêtement ou d'enduit de protection, d'étanchéité ou 30 d'insonorisation ou d'amortissement pour application routière, de toiture, dans le bâtiment ou dans l'industrie.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

35 EXEMPLES

Une dispersion aqueuse de polyuréthane est typiquement obtenue à partir d'un pré-polymère uréthane

- 11 -

terminé isocyanate contenant des groupements fonctionnels anioniques (c'est-à-dire des groupements carboxyliques) ou cationiques afin de permettre la mise en émulsion. Ce prépolymère est tout d'abord neutralisé et dispersé dans l'eau. L'étape suivante consiste à augmenter le poids moléculaire ou réaliser un allongement de chaîne par l'addition d'une diamine pour obtenir une dispersion de polyuréthane polyurée (PUD). On pourra à titre d'exemple, sans pour cela être restrictif quant au type de PUD couvertes par le présent brevet, choisir une PUD anionique obtenue à partir d'un polybutadiène hydroxylé comme décrit dans la demande de brevet n° FR98.03793.

Dispersion Aqueuse de polyuréthane	
Composition	Dispersion anionique de polyuréthane à base polybutadiène hydroxylé (Poly bd R45HT® d'ATOFINA)
Extrait sec	37,9 % en poids
pH	7,3

A un bitume en émulsion aqueuse à structure alvéolaire exempt de charge (émulsion pouvant être utilisée comme un enduit polyvalent à base de bitume pour l'étanchéité, le collage, l'isolation, la protection et le dallage), on ajoute cette dispersion aqueuse de polyuréthane. Les mélanges des ces deux émulsions ont été réalisés à température ambiante avec un agitateur à pales à faible rotation pendant dix minutes dans les proportions pondérales [m₁,m₂] suivantes : [0,100], [5,95], [10,90], [20,80], [50,50], [75,25], [100,0] où m₁ représente la masse de dispersion aqueuse de polyuréthane PUD et m₂ la masse d'émulsion de bitume.

Emulsion de bitume	
Composition	émulsion anionique de bitume
Extrait sec	48 % en poids
pH	9,5

- 12 -

Stabilité au stockage

La stabilité au stockage des mélanges d'émulsions à été suivie sur une période de 1 mois à température ambiante. Il est possible d'obtenir des mélanges stables à 5 des taux de PUD allant jusqu'à 50 parties en poids pour 50 parties en poids de dispersion de bitume, aucune séparation de phase n'étant observée. La stabilité au stockage est donc jugée bonne. Les résultats sont détaillés dans le tableau 1 suivant.

10

Tableau 1 : Evaluation de la stabilité du mélange en fonction de la composition PUD/dispersion de bitume, après un mois de stockage

PUD (parties en poids)	0	5	10	20	50	75	100
Emulsion de bitume (parties en poids)	100	95	90	80	50	25	0
1 mois à température ambiante	stable	stable	stable	stable	stable	instable	stable

15

Evaluation des propriétés à chaud et à froid

L'ensemble des échantillons a été analysé en DMA afin de suivre l'évolution des propriétés en température et 20 plus précisément de déterminer l'influence du taux de modifiant PUD sur les limites hautes et basses d'utilisation du bitume. Les modules E' (module dynamique de stockage) et E'' (module dynamique de perte), ainsi que le facteur de perte $\tan \delta = E''/E'$ ont été mesurés par analyse 25 DMA entre -100°C et $+100^\circ\text{C}$ à une fréquence de $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$.

Une température limite haute a pu être mise en évidence. Cette température correspond au seuil d'écoulement du bitume, et au-delà de celle-ci les

- 13 -

propriétés de l'échantillon ne sont plus mesurables et à laquelle l'essai a donc été stoppé. Pour le bitume [100:0], le seuil d'écoulement, comme précédemment défini, est situé à $T[100:0] = 31^\circ\text{C}$. Cette température augmente clairement lorsque le bitume est modifié par la PUD (entre parenthèses parties en poids "émulsion bitume" : "PUD"). Ainsi on obtient $T[95:5] = 54,7^\circ\text{C}$, puis on obtient $T[90:10] = 66,7^\circ\text{C}$ et $T[80:20] > 100^\circ\text{C}$, comme décrit dans le tableau 2.

De même pour la détermination d'une température limite basse, nous nous sommes fixé un critère T^* de rigidification comme étant la température à laquelle le module E' (Module Dynamique de Stockage déterminé par DMA à la fréquence de $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$) du bitume modifié augmente d'une 1/2 décade par rapport au module E' à température ambiante ($RT = 20^\circ\text{C}$). Selon ce critère, nous obtenons alors $T^* [100:0] = +4^\circ\text{C}$ pour le bitume de référence, puis pour les bitumes modifiés $T^* [95:5] = -18,1^\circ\text{C}$, $T^* [90:10] = -9,9^\circ\text{C}$, $T^* [80:20] = -11,9^\circ\text{C}$, $T^* [50:50] = -32,6^\circ\text{C}$ et enfin $T^* [25:75] = -53,3^\circ\text{C}$.

20

Tableau 2 : Mesure des températures d'écoulement et de rigidification en fonction de la composition dispersion bitume/PUD (PU : polyuréthane sec)

Dispersion anionique Polyréthane à base de PBHT (parties en poids)	0	5	10	20	50	75	100
Emulsion anionique de bitume (parties en poids)	100	95	90	80	50	25	0
Taux en % de Polyuréthane sec (PU) dans le mélange (rapport pondéral de solides)	0	3,98	8,06	16,48	44,12	71,64	100
T au seuil d'écoulement °C	31	54,7	66,7	>100	>100	>100	>100
T* au seuil de rigidification °C	4	-18,1	-9,9	-11,9	-32,6	-53,3	-62,2

- 14 -

Ces mesures montrent clairement que le seuil de plasticité du bitume de référence est élargi grâce à l'utilisation de PUD comme modifiant. Les propriétés à haute température (i.e. fluage) sont améliorées ainsi que 5 la résistance à la fissuration à basse température.

Evaluation de l'adhérence sur acier

Les différentes émulsions de bitume modifié par la PUD ont ensuite été appliquées en film d'1 mm 10 d'épaisseur sur acier. Le substrat acier sélectionné est un acier conventionnel (low carbon mild steel) préalablement traité en surface par grenaillage. Un test d'adhérence sur acier a été réalisé selon la norme RENAULT D51 1755, qui consiste à coller un plot circulaire de diamètre Ø 20 mm 15 sur le revêtement au moyen d'une colle époxy bi-composant (ARALDITE / CIBA GEIGY). Ce plot est ensuite arraché à une vitesse de 10 mm/min sur une machine de traction suivant le schéma décrit ci-dessous. La force maximale à l'arrachement, ainsi que le faciès de rupture (rupture 20 cohésive ou adhésive) sont alors notés.

Le bitume seul ne présente qu'une adhérence très faible sur acier grenaillé. Lorsque le taux de modifiant augmente, l'adhérence est améliorée de façon très significative. Le mélange émulsion de Bitume/PUD [5:95] 25 possède une adhérence à 1,38 MPa, puis 3,37 MPa pour [20:80] et supérieure à 4 MPa pour [50:50] et [75:25]. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

Evaluation de l'adhérence sur béton

30 Pour ces tests, nous avons utilisé des dalles de béton de dimension 40 X 40 X 5 cm de type référence LUCIANA. Elles ont été préalablement dépoussiérées et rincées à l'eau, puis placées au moins 24 heures en étuve ventilée à 50°C pour séchage. Les différentes émulsions 35 modifiées PUD sont alors coulées sur la plaque de béton pour former un revêtement d'environ 1 mm d'épaisseur. La

- 15 -

plaque revêtue est laissée une semaine à température et humidité ambiante. Un test d'adhérence comme précédemment décrit est alors réalisé. Les résultats confirment que les propriétés d'adhérence du bitume sont améliorées par 5 l'addition de PUD et particulièrement à des taux compris entre 10 et 20%, pour lesquels une rupture cohésive dans le substrat béton est observé. Les résultats sont regroupés dans le tableau récapitulatif 3.

10 **Evaluation de la perméabilité à la vapeur d'eau**

A partir des différentes émulsions de bitume modifié PUD, des films de 2 mm d'épaisseur sont réalisés. Les échantillons ont été placés 2 heures en étuve ventilée à 50°C puis une semaine à température ambiante au 15 laboratoire pour achever la filmification, avant le découpage des éprouvettes de test. Les mesures de perméabilité à la vapeur d'eau ont été effectuées selon la norme ASTM E 96 E (38°C / 90% d'humidité relative HR). Une nette amélioration des propriétés d'imperméabilité du film 20 est observée grâce à l'utilisation de PUD. Les résultats sont regroupés dans le tableau récapitulatif 3.

Evaluation des propriétés mécaniques

A partir des différentes émulsions de bitume modifié PUD des films de 2 mm d'épaisseur sont réalisés. 25 Les échantillons ont été placés 2 heures en étuve ventilée à 50°C puis une semaine à température ambiante au laboratoire pour achever la filmification, avant le découpage des éprouvettes pour tests mécaniques. La 30 contrainte à la rupture est quasiment nulle pour le bitume seul, alors qu'on obtient des valeurs bien supérieures à 1 MPa avec un taux de polymère modifiant PU sec (polyuréthane) de l'ordre de 16%. Cette contrainte comme l'allongement à la rupture croît avec l'augmentation du 35 taux de polymère modifiant PU (voir tableau 3)

- 16 -

Tableau 3: Récapitulatif des propriétés du bitume modifié, en fonction de la composition dispersion bitume/PUD

Dispersion anionique Poly-uréthane à base de PBHT (p. en poids)	0	5	10	20	50	75	100
Emulsion anionique de bitume (p. en poids)	100	95	90	80	50	25	0
Taux de PU sec dans le mélange (taux en poids pour 100 parties de solides)	0	3,98	8,06	16,48	44,12	71,64	100
Adhérence sur acier (Renault D51 1755)	MPa	0	1,38	-	3,37 cohésif bitume	4,63 cohésif bitume	4,16 cohésif bitume
Adhérence sur béton (Renault D51 1755)	KN	2,66 cohésif bitume	2,77 cohésif bitume	3,48 cohésif béton	3,04 cohésif béton	3,13 cohésif béton	1,95 adhésif béton
Perméabilité à la vapeur d'eau (ASTM E96E)	g.500 μ m/mm ² . 24h	295,2	247,5	102,4	103,38	16,68	15,7
Contrainte à la rupture (ASTM D412-98a)	MPa	\approx 0	\approx 0	\approx 0	1,4	2,1	2,6
Allongement à la rupture (ASTM D624-00el)	%	\approx 0	\approx 0	\approx 0	19	80	265
Déchirure (ASTM D2240-00)	N/mm	non mesurable	non mesurable	non mesurable	13,7	17,1	17,8
Dureté	Shore A	non mesurable	non mesurable	non mesurable	63	70	69
T au seuil d'écoulement	°C	31	54,7	66,7	>100°	>100°	>100°
T* au seuil de rigidification	°C	4	-18,1	-9,9	-11,9	-32,6	-53,3
							-62,2

- 17 -

REVENDICATIONS

1 - Composition aqueuse de polymère comprenant un simple mélange de :

5 a) au moins une dispersion aqueuse de bitume ; et
b) au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane, ledit polyuréthane étant obtenu à partir d'un composant polyol comprenant au moins un polydiène hydroxylé.

10 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins 50% et de préférence au moins 80% en poids dudit composant polyol est constitué par au moins un oligomère de diène conjugué hydroxytéchélique.

15 3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit oligomère est sélectionné parmi les oligomères à base de : butadiène, isoprène, chloroprène, pentadiène-1,3 ou cyclopentadiène ou de leur mélanges.

20 4 - Composition selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisée en ce que ledit oligomère a une masse moléculaire moyenne en nombre Mn de 500 à 15 000 et de préférence 1 000 à 3 000.

25 5 - Composition selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que ledit oligomère a un indice d'hydroxyle exprimé en meq/g de 0,5 à 5 et de préférence de 0,7 à 1,8.

30 6 - Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit composant polyol comprend en plus un diol portant au moins une fonction acide neutralisée.

7 - Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit diol est l'acide diméthylolpropionique neutralisé par la triéthylamine.

35 8 - Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ledit polyuréthane est obtenu à partir d'un composant polyisocyanate, comprenant au moins

- 18 -

un polyisocyanate aliphatique, aromatique ou cycloaliphatique ayant une fonctionnalité d'au moins égale à 2.

9 - Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que pour l'obtention dudit polyuréthane les proportions du composant polyisocyanate et du composant polyol sont telles que le rapport global NCO/OH est compris entre 1,5 et 2,5.

10 - Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ladite dispersion aqueuse de polyuréthane est obtenue avec un allongeur de chaîne choisi parmi les diamines.

11 - Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit polyuréthane représente de 2 à 50% et de préférence de 5 à 25% en poids par rapport au poids total bitume + polyuréthane, le poids étant exprimé en matière sèche.

12 - Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite dispersion aqueuse de polyuréthane est obtenue suivant un procédé comprenant les étapes suivantes :

(a) formation d'un prépolymère à fonctions NCO par réaction dans un solvant :

25 - d'un composant polyisocyanate et
- d'un composant polyol comprenant un diol, portant au moins une fonction acide neutralisée, les fonctions NCO étant en excès par rapport aux fonctions OH et dans un rapport compris entre 1,5 et 2,5

30 (b) dispersion du prépolymère dans l'eau

(c) addition d'un allongeur de chaîne de type diamine

(d) évaporation du solvant pour obtenir une dispersion aqueuse de polyuréthane contenant des fonctions urée.

35 13 - Procédé de préparation d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ladite composition est préparée par simple mélange de :

- 19 -

- i) au moins une dispersion aqueuse de bitume
- ii) au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane telle que définie selon l'une des revendications 1 à 12.

5 14 - Procédé de préparation selon la revendication 13, caractérisé en ce que la proportion pondérale de la dispersion de polyuréthane représente de 2 à 75% du total de dispersions bitume et polyuréthane, pour des dispersions de bitume et de polyuréthane ayant des 10 taux d'extrait sec indépendants et variant dans une plage allant de 20 à 60% et de préférence de 30 à 50% en poids de chaque dispersion.

15 15 - Procédé de préparation selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse de polyuréthane est préalablement et séparément préparée suivant les étapes suivantes :

- (a) formation d'un prépolymère à fonctions NCO par réaction dans un solvant d'un polyisocyanate, d'un polyol et d'un diol contenant au moins une fonction acide neutralisée, les fonctions NCO étant en excès par rapport aux fonctions OH
- (b) dispersion du prépolymère dans l'eau
- (c) addition d'un allongeur de chaîne de type diamine
- (d) évaporation du solvant pour obtenir une dispersion aqueuse de polyuréthane contenant des fonctions urée.

25 16 - Composition de revêtement comprenant au moins une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 12 ou obtenue par le procédé défini selon l'une des revendications 13 à 15.

30 17 - Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que ledit revêtement est un revêtement ou enduit de protection, d'étanchéité ou d'insonorisation ou d'amortissement pour application routière, de toiture, dans le bâtiment ou dans l'industrie.

35 18 - Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 12 ou obtenue par le procédé défini selon l'une des revendications 13 à

- 20 -

15 dans la réalisation d'enduits superficiels, de couches d'étanchéité sous enrobés routiers, de revêtements d'étanchéité pour toitures, d'enrobés routiers, d'enrobés coulés à froid ou slurry, de liants d'agglomération, de 5 revêtements de protection de canalisations, de couches d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de moquettes, de revêtements insonorisants et amortissants ou isolants.

19 - Procédé d'utilisation selon la revendication 10 18, caractérisé en qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) mélange d'au moins une dispersion aqueuse de bitume et d'au moins une dispersion aqueuse d'au moins un polyuréthane telle que définie à l'une des revendications 1 à 12,
- 15 a) application directe du mélange obtenu à l'étape a), sur l'objet ou substrat d'application,
- b) séchage / filmification par simple évaporation de l'eau,

les étapes a) b) et c) pouvant être conduites sur le lieu 20 même de l'application et dans les conditions ambiantes du lieu d'application.

20 - Revêtements, enduits superficiels, couches d'étanchéité sous enrobés routiers, revêtements d'étanchéité pour toitures, enrobés routiers, enrobés 25 coulés à froid ou slurry, liants d'agglomération, revêtements de protection de canalisations, couches d'accrochage et d'imprégnation de sous-couches de moquettes, revêtements insonorisants et amortissants ou isolants, obtenus par le procédé tel que défini selon la 30 revendication 19, ou à partir d'une dispersion de bitume modifié telle que définie selon l'une des revendications 1 à 12 ou obtenue par le procédé tel que défini à l'une des revendications 13 à 15.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L95/00

E01C7/26

E01C7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L E01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 909 474 A (BORCHERT ALFRED E ET AL) 30 September 1975 (1975-09-30) column 8, line 32 -column 10, line 45 column 12, line 65 -column 14, line 2 ----- EP 0 219 399 A (SCREG ROUTES & TRAVAUX) 22 April 1987 (1987-04-22) page 2, line 46 -page 3, line 45 -----	1-5, 8, 9, 13, 14, 16-20
X		1-5, 16-20

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

• Special categories of cited documents :

- A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E* earlier document but published on or after the International filing date
- L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Invention
- X* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- &* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

5 June 2003

Date of mailing of the International search report

17/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

at the patent family members

Internat

cation No

PCT/FR 82/04531

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3909474	A	30-09-1975	CA	990495 A1		08-06-1976
EP 0219399	A	22-04-1987	FR	2588009 A1		03-04-1987
			AT	53225 T		15-06-1990
			CA	1280835 A1		26-02-1991
			DE	3671639 D1		05-07-1990
			EP	0219399 A1		22-04-1987
			US	4724245 A		09-02-1988

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L95/00 E01C7/26

E01C7/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L E01C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 909 474 A (BORCHERT ALFRED E ET AL) 30 septembre 1975 (1975-09-30) colonne 8, ligne 32 -colonne 10, ligne 45 colonne 12, ligne 65 -colonne 14, ligne 2 -----	1-5, 8, 9, 13, 14, 16-20
X	EP 0 219 399 A (SCREG ROUTES & TRAVAUX) 22 avril 1987 (1987-04-22) page 2, ligne 46 -page 3, ligne 45 -----	1-5, 16-20

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/06/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/04531

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 3909474	A	30-09-1975	CA	990495 A1		08-06-1976
EP 0219399	A	22-04-1987	FR	2588009 A1		03-04-1987
			AT	53225 T		15-06-1990
			CA	1280835 A1		26-02-1991
			DE	3671639 D1		05-07-1990
			EP	0219399 A1		22-04-1987
			US	4724245 A		09-02-1988